

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON SUBSTITUIERTEN
CYCLOPENTADIENYLVERBINDUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Peter Siegle
aus Ludwigshafen

1967

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON SUBSTITUIERTEN
CYCLOPENTADIENYLVVERBINDUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Siegle

aus Ludwigshafen



1. Gutachter : *Prof. Dr. W. Broser*
2. Gutachter : *Prof. Dr. G. Maneche*

Tag der mündlichen Prüfung: *28. Juni 1964*

Tag der Promotion :

13. Juli 1967

Inhaltsübersicht

	Seite
A. EINLEITUNG	5
B. PROBLEMSTELLUNG	10
C. SYNTHESE DER SUBSTANZEN	11
a.) Tetracyclone	11
b.) Cyclopentadienole	15
c.) Cyclopentadienylbromide	16
d.) Cycloheptatriene und Hexaphenyl- benzole	17
D. UNTERSUCHUNG DER SUBSTANZEN UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	21
a.) Diskussion der Tetracyclonspektren	21
b.) Erzeugung und Eigenschaften der Radikale	25
c.) Erzeugung und Eigenschaften der Kationen	29
E. PRAEPARATIVE VORSCHRIFTEN	33
F. ZUSAMMENFASSUNG	51
G. LITERATURVERZEICHNIS	52
Substanzenschlüssel und Identitätstabelle	56

A. Einleitung

Die Chemie kleiner Ringe hat wegen ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften in den letzten Jahren in zunehmendem Maße das Interesse der Chemiker erregt.

Für einige theoretisch besonders interessante Vertreter dieser Gruppe haben J.D.ROBERTS, A.STREITWIESER und C.M.REGAN¹⁾ durch HMO-Berechnungen wichtige Vorhersagen machen können. Danach sollte das Cyclopropenylum-Kation hohe Stabilität und aromatischen Charakter besitzen (Delokalisationsenergie $=DE= 2\beta$). Das Cyclopropenyl-Radikal ($DE = 1\beta$) und das Cyclopropenyl-Anion ($DE = 0$) sollten weniger beständig sein. Das unsubstituierte Kation konnte bisher noch nicht dargestellt werden, aber 1958 konnten R.BRESLOW und C.YUAN²⁾ über die Darstellung des stabilen Triphenylcyclopropenylum-Kations berichten. Seither ist eine Vielzahl von substituierten Cyclopropenylum-Kationen hergestellt worden. Das Triphenylcyclopropenyl-Radikal³⁾ und das entsprechende Anion⁴⁾ sind nach Untersuchungen von R.BRESLOW dagegen so instabil, daß sie nur als kurzlebige Zwischenprodukte wahrscheinlich gemacht werden konnten.

In der Cyclopentadienyl-Reihe sagt die einfache HMO-Theorie für das Anion ($DE = 2,47\beta$) aromatisches Verhalten voraus und in der Tat ist das Cyclopentadienyl-Anion⁵⁾ stabil. Metallkomplexe des Anions verhalten sich wie aromatische Verbindungen (z.B. Ferrocen⁶⁾). Die nach der HMO-Theorie weniger beständigen Verbindungen: Cyclopentadienyl-Radikal ($DE = 1,85\beta$) und Cyclopentadienyl-Kation ($DE = 1,24\beta$) konnten bisher noch nicht dargestellt werden, beide Körper werden jedoch durch Einbau von Phenylgruppen stabilisiert. So konnten K.ZIEGLER und B.SCHNELL⁷⁾ das Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal als beständige purpurrote Verbindung isolieren.

Auch das Pentaphenylcyclopentadienyl-Kation glaubten sie nachgewiesen zu haben, allerdings war es ihnen mit den

damaligen Untersuchungsmethoden nicht möglich, diese Vermutung zu bestätigen. Neuere Untersuchungen ergaben, daß dieses Ion bei der Ziegler'schen Darstellungsmethode bestenfalls kurzzeitig auftritt⁸⁾. Erst R.BRESLOW et al.⁹⁾ gelang 1963 der Nachweis dieses Kations durch Behandlung des Penta-phenylcyclopentadienols mit BF_3 auf Grund einer nur für das Kation spezifischen und von der Theorie vorhergesagten Eigenschaft: das EPR-Spektrum zeigte die für ein Triplett charakteristischen Linien. Wie läßt sich dieses Triplettssignal deuten?

Das Beispiel des O_2 -Moleküls zeigt, daß ein Molekül mit gerader Elektronenzahl paramagnetisch sein kann, wenn der energieärmste Zustand ein Triplettzustand ${}^3\Sigma_1$ ist, oder wenn der Triplettzustand nur so wenig oberhalb des Singulettzustandes liegt, daß er thermisch angeregt werden kann. Im O_2 -Molekül ist der Triplettzustand um 22,4 kcal/Mol energieärmer als der Singulettzustand.

Organische Moleküle mit Triplettgrundzustand sind bisher noch nicht dargestellt worden. Nach HMO-Berechnungen¹⁾ sollte das Cyclopropenyl-Anion, das Cyclopentadienyl-Kation und das Cycloheptatrienyl-Anion einen Triplettgrundzustand haben. Man kann sich das vereinfacht mit der Hückel-Regel $4n + 2$ erklären, nach der alle ebenen Verbindungen, deren π -Elektronenzahlen dieser Formel genügen, aromatischen Charakter aufweisen sollten, da alle bindenden Orbitale besetzt sind. Stehen dagegen für zwei bindende entartete Molekülbahnen nur zwei Elektronen zur Verfügung, wie es beispielsweise beim Cyclopentadienyl-Kation der Fall ist, so wird nach dem Hundschen Multiplizitätsprinzip jeder Term mit einem Elektron besetzt, d.h. die resultierende Verbindung muß paramagnetisch sein, denn es findet ja keine Spinkompensation mehr statt.

Am Beispiel des Cyclopentadienylringes mögen diese theoretischen Voraussagen noch näher erläutert werden.



Anion



Radikal



Kation
(Triplett)



Kation
(Singulett)

(DE=2,47 B)

(DE=1,85 B)

(DE=1,24 B)

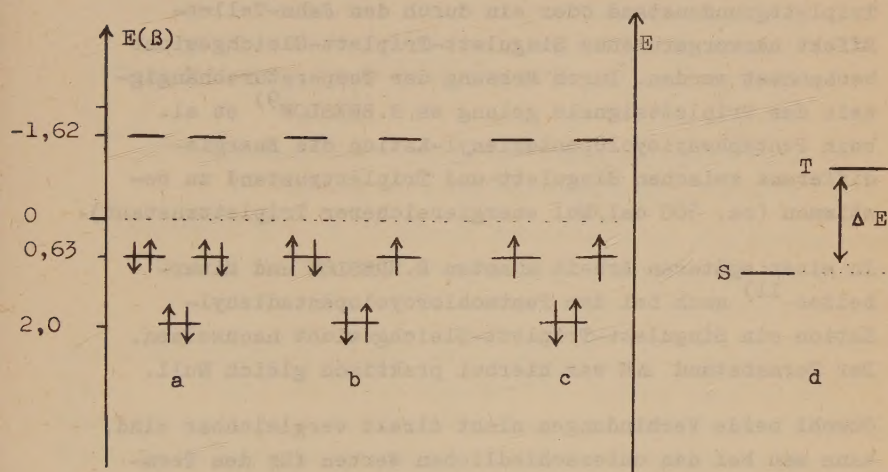


Abb. 1

Wie die Abbildung 1a des Cyclopentadienyl-Anions und seines Energiediagrammes zeigt, sind alle bindenden Molekülorbitale besetzt, d.h. es liegt ein 6π -Elektronensystem vor, die Verbindung zeigt aromatisches Verhalten. Entfernt man aus diesem 6π -Elektronensystem ein oder zwei Elektronen, so kommt man zum Radikal (Abb. 1b) und zum

Kation (Abb. 1c), das ja theoretisch einen Triplettgrundzustand besitzen sollte. Bei beiden Körpern sind die obersten, nicht voll besetzten Terme entartet. Nach dem Jahn-Teller-Theorem¹⁰⁾ wird die Entartung nun durch eine Symmetriestörung aufgehoben, d.h. der Fünfring wird verbogen, wodurch ein Term im Energieschema etwas absinkt. Für das Kation hat dies zur Folge, daß der nunmehr mögliche Singulettzustand (Abb. 1d) energieärmer ist als der Triplettzustand, der Termabstand ist jedoch so klein, daß eine thermische Anregung möglich ist.

Für das Cyclopentadienyl-Kation sollte also entweder ein Triplettgrundzustand oder ein durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufenen Singulett-Triplett-Gleichgewicht beobachtet werden. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Triplettsignals gelang es R.BRESLOW⁹⁾ et al. beim Pentaphenylcyclopentadienyl-Kation die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand zu bestimmen (ca. 500 cal/Mol energiereicherer Triplettzustand).

In einer späteren Arbeit konnten R.BRESLOW und Mitarbeiter¹¹⁾ auch bei dem Pentachlorcyclopentadienyl-Kation ein Singulett-Triplett-Gleichgewicht nachweisen. Der Termabstand ΔE war hierbei praktisch gleich Null.

Obwohl beide Verbindungen nicht direkt vergleichbar sind, kann man bei den unterschiedlichen Werten für den Termabstand doch einen Substituenteneinfluß vermuten. Eine systematische Untersuchung des Substituenteneffektes bei vergleichbaren substituierten Cyclopentadienyl-Kationen ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Dazu fehlten bisjetzt auch die entsprechenden substituierten Carbinole; nur in der Reihe der p-dimethylamino-substituierten Pentaphenylcyclopentadienole sind genauere Untersuchungen angestellt worden.¹²⁾

Nach HMO-Berechnungen¹⁾ sollte auch das Cyclohepta-

trienyl-Anion einen Triplettgrundzustand besitzen. Das unsubstituierte Anion wurde bisher noch nicht dargestellt. Von R.BRESLOW¹³⁾ sind EPR-Untersuchungen am Heptaphenylcycloheptatrienyl-Anion durchgeführt worden. Ein Triplettssignal ließ sich dabei nicht nachweisen. Auch hier ist über Substituenteneinflüsse auf dieses System nichts bekannt.

B. Problemstellung

In dieser Arbeit sollen substituierte Tetracyclone, Pentaphenylcyclopentadienole und Pentaphenylcyclopentadienyl-Bromide zur Untersuchung der entsprechend substituierten Pentaphenylcyclopentadienyl-Kationen und -Radikale hergestellt werden. Es ist hierbei von großem Interesse, ob und auf welche Weise die Anzahl und die Art der Substituenten den Termabstand ΔE des Singulett-Triplett-Gleichgewichtes der Kationen beeinflusst.

Zu diesem Zwecke sollen:

1. symmetrische Carbinole mit verschiedenen Substituenten - in Frage kommen Methyl-, Methoxy- und Phenylgruppe sowie Chlor und Brom - synthetisiert und
2. eine homologe Reihe von methyl- und phenylsubstituierten Carbinolen hergestellt werden.

Dazu müssen die entsprechenden Tetracyclone als Ausgangsprodukte dargestellt werden. Sofern diese in der Literatur noch nicht beschrieben sind, sollen ihre spektroskopischen Eigenschaften diskutiert und mit den Spektren der schon bekannten Tetracyclone¹⁴⁾ verglichen werden.

Es soll versucht werden, aus den Carbinolen über die entsprechenden Bromide die substituierten Cyclopentadienyl-Radikale herzustellen. Ihre Spektren sind zu diskutieren und zum Konstitutionsbeweis heranzuziehen.

Ferner soll geprüft werden, ob die genannten Substituenten das Pentaphenylcyclopentadienyl-Kation stabilisieren können.

C Darstellung der Substanzen

Die substituierten Pentaphenylcyclopentadienole lassen sich durch Reaktion der entsprechenden Tetraphenylcyclopentadienone (Tetracyclone) mit Aryl-lithium bzw. Aryl-magnesiumbromid herstellen. Die gebildeten Carbinole werden dann mit Bromwasserstoff zu den entsprechenden Bromiden umgesetzt⁷⁾. (Abb.2)

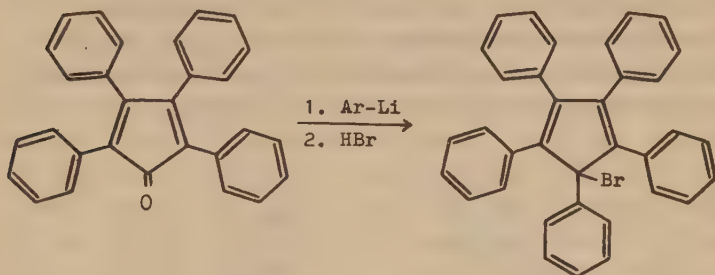


Abb. 2

Die p-methylsubstituierten Tetracyclone sind bis auf [T2e]⁺, [T2o] und [T2p] bekannt¹⁵⁾, dagegen sind in der Phenylreihe bisher erst zwei Tetracyclone [T3c] und [T3f]¹⁶⁾ dargestellt worden. Um in beiden Reihen alle denkbaren Stellungsisomeren zu erhalten, müssen insgesamt elf substituierte Tetracyclone neu hergestellt werden. Das Tetra-(p-anisyl)- [T6t]¹⁵⁾, das Tetra-(p-bromphenyl)- [T5t]¹⁵⁾ und das Tetra-(p-chlorphenyl)-cyclopentadienon [T4t]¹⁷⁾ ist schon in der Literatur beschrieben worden.

a.) Substituierte Tetracyclone

Die Tetracyclone lassen sich auf mehreren Wegen herstellen:

⁺) siehe Substanzenschlüssel auf der letzten Seite

1. Durch Kondensation von Desoxybenzoin und Formaldehyd unter Bildung von Methylen-bis-desoxybenzoin, das sich durch reduktiven Ringschluß und Verseifen des entsprechenden Anils zum unsubstituierten Grundkörper umsetzt⁷⁾. Auch substituierte Tetracyclone lassen sich auf diese Weise herstellen¹⁸⁾.

2. Durch Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon in äthanolischer KOH¹⁹⁾. (Abb. 3) Diese übersichtliche Synthese läßt sich auch mit substituierten Ausgangsprodukten gut durchführen, sie wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich angewendet. Aus später noch zu erläuternden Gründen ist die Darstellung der 2.4-disubstituierten Tetracyclone auf diese Weise nicht möglich

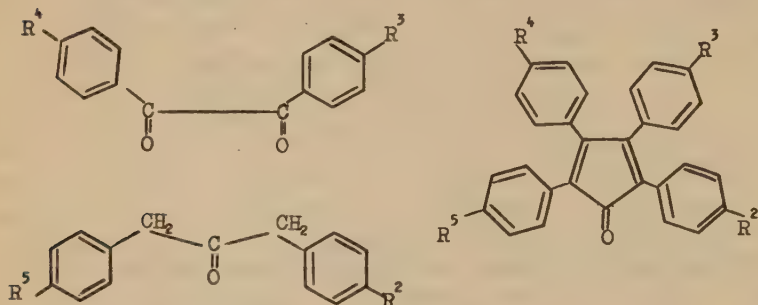


Abb. 3

3. Eine neuere Methode geht vom Tolan aus. Nach Zusatz von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu der benzolischen Lösung des Tolans und 30stdg. UV-Bestrahlung ergeben sich verschiedene isolierbare Eisencarbonylkomplexe, die sich thermisch zu Tetracyclon zersetzen lassen. Der Reaktionsverlauf ist von G. SCHRAUZER²⁰⁾ eingehend untersucht worden.

Auf die gleiche Weise reagieren auch substituierte Tolane; so konnten wir in einem Versuch mit p,p'-Dimethyl-tolan den gleichen Reaktionsverlauf feststellen und nach der Zersetzung der erhaltenen Komplexverbindungen Tetra-

(p-methyl)-tetracyclon [T2t] isolieren.

Eventuell lassen sich auf diesem Wege sogar die 2.4-disubstituierten Tetracyclone herstellen, die nach der Kondensationsmethode 2 nicht zugänglich sind.

Die Ausgangsstoffe für die Synthese der p-methylsubstituierten Tetracyclone: p-Methylbenzil²¹⁾, p-Tolil²²⁾, p-Methyldibenzylketon²³⁾ und p,p'-Dimethyldibenzylketon²⁴⁾ sind bekannt. Von den sich daraus ableitenden Tetracyclonen ist die 2.3-di-[T2e], die 2.3.4-tri- [T2o] und die 2.3.5-trimethyl-substituierte Verbindung [T2p] bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Das 3.5-Diphenyl-2.4-di-(p-tolyl)-cyclopentadienon [T2h] läßt sich, wie bereits erwähnt, auf dem Wege der alkalischen Kondensation nicht herstellen, vielmehr entsteht in guter Ausbeute nur die isomere 2.3-substituierte Verbindung [T2e], deren Struktur über die Carbinole und Radikalspektren bewiesen werden konnte. Diese Eigentümlichkeit wurde auch schon in der Dimethylamino-Reihe festgestellt und dort mit einem Mechanismus erklärt¹²⁾, der infolge des gleichsinnigen E-Effektes von Methyl- und Dimethylaminogruppe auch auf die methylsubstituierten Tetracyclone übertragen werden kann: (Abb.4)

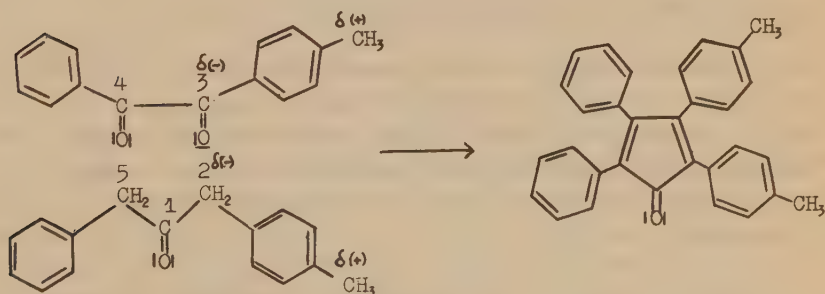


Abb. 4

Durch den Einfluß der Methylgruppe wird das spätere C-Atom 2 im Keton negativiert, die Abspaltung des Protons am C-Atom 5 ist also relativ begünstigt. Bei dem Benzil schwächt die Methylgruppe den elektrophilen Charakter des C-Atoms 3. Im ersten Schritt werden sich also die Atome 4 und 5 verbinden, damit ist aber die Stellung der Methylgruppen festgelegt.

In der Reihe der phenylsubstituierten Tetracyclone ist bisher nur das 3-mono- [T3c] und das 3.4-di-substituierte Tetracyclon [T3f] beschrieben worden¹⁶⁾, alle anderen Cyclopentadienone dieser Reihe konnten in der vorliegenden Arbeit bis auf [T3e] und [T3h] synthetisiert werden. Von den Ausgangsstoffen waren das p-Phenylbenzil²⁵⁾ und das 1.2-Dioxo-1.2-bis-(p-biphenyl)-äthan (Xenil)²⁶⁾ bekannt. Das p-Phenyl-dibenzylketon konnte in Analogie zu einer von E.I.BECKER²³⁾ angegebenen Synthese durch Kondensation von Benzylcyanid und p-Biphenylylessigsäure-äthylester und anschließender Verseifung und Decarboxylierung des erhaltenen Produktes hergestellt werden. Das 1.3-Bis-(p-biphenyl)-aceton konnten wir analog einer Methode zur Darstellung von Dibenzylketon²⁴⁾ durch Umsetzung von p-Biphenyl-essigsäureäthylester mit Isopropylmagnesiumbromid und folgender Verseifung und Decarboxylierung des Reaktionsproduktes darstellen.

Bei der Kondensation zu T3p treten erhebliche Schwierigkeiten auf. Nur durch eine Variation der Kondensationsmethode (Triäthylenglykol als Lösungsmittel und Benzyltrimethylammoniumhydroxyd als Base) konnten wir geringe Mengen dieses Tetracyclons neben sehr vielen Nebenprodukten isolieren.

Die Kondensation von p-Phenylbenzil und p-Phenyl-dibenzylketon zu [T3e] oder [T3h] ist bisher nicht gelungen, obwohl in einer Versuchsreihe sowohl die Lösungsmittel (Äthanol, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Triäthylenglykol) wie auch die Kondensationsmittel (KOH, Pyridin, Piperidin, Benzyltri-

methyllumoniumhydroxyd) variiert wurden.

b.) Darstellung der substituierten Pentaphenylcyclopentadienole.

Nach der von K.ZIEGLER⁷⁾ gegebenen Vorschrift lassen sich Carbinole durch Eintragen des festen Tetracyclons in die Lösung der metallorganischen Verbindung (in 100% Ueberschuß) herstellen. Das Tetracyclon entfärbt sich dabei sofort, d.h. die Ketogruppe wird augenblicklich angegriffen. Die benötigten metallorganischen Verbindungen sind bekannt. Bei der Darstellung und Reaktion von Phenyllithium²⁷⁾, p-Biphenyl-lithium²⁸⁾, p-Tolyl-lithium²⁹⁾ und p-Chlorphenyl-magnesiumbromid treten keine Schwierigkeiten auf.

Die Direktmetallierung von p-Bromanisol mit Lithium führt jedoch zu Umlagerungsprodukten, wobei das Lithium in ortho-Stellung zur Methoxygruppe tritt. Zum Beweis läßt man die Lösung der metallorganischen Verbindung mit CO₂ in absolutem Aether reagieren, dabei bildet sich 2-Methoxy-5-brombenzoesäure³⁰⁾. Das p-Anisyl-lithium läßt sich aber durch Ummetallierung aus p-Bromanisol und n-Butyl-lithium herstellen. Bei tiefen Temperaturen und der genau berechneten Menge n-Butyl-lithium verläuft die Reaktion eindeutig, die Carbonylierung liefert in 55% Ausbeute p-Methoxybenzoesäure³¹⁾. Das Butyl-lithium reagiert sehr viel langsamer mit Tetracyclonen; eine Konkurrenzreaktion zwischen dem gebildeten p-Anisyl-lithium und noch vorhandenem Butyl-lithium kann nicht festgestellt werden, es reagiert nur der p-Anisylrest mit der Ketogruppe. Das konnten wir durch dünnschichtchromatographischen Vergleich des Endproduktes der Reaktion von [T6t] und obiger metallorganischer Verbindung mit authentischem 1-Butyl-2.3.4.5-tetra-(p-anisyl)-cyclopentadienol sicherstellen.

Bei der Darstellung von p-Bromphenyl-magnesiumbromid aus p-Dibrombenzol tritt sehr leicht eine Wurtz-Fittigsche

Synthese ein. Diese Nebenreaktion kann aber zurückgedrängt werden, wenn bei niederen Temperaturen, größerer Verdünnung und mit einem Magnesium-Unterschuß gearbeitet wird. Bei mehreren Carbonylierungsversuchen erhielten wir im Durchschnitt 50 % p-Brombenzoesäure (bezogen auf die eingesetzte Menge p-Dibrombenzol). Bei der Umsetzung von p-Dibrombenzol mit n-Butyl-lithium gelangt H.GILMAN³²⁾ zu ähnlichen Ergebnissen.

Die 29 neu dargestellten Carbinole sind gelbe, gutkristallisierende Verbindungen. Sie lassen sich aus Benzol/Petroläther umkristallisieren [C4u] und [C5u] zuerst aus Aceton/Wasser, dann aus Petroläther). Die Carbinole [C2e] und [C2k] mußten wir mittels präparativer Dünnschichtchromatographie reinigen.

c.) Darstellung der substituierten Pentaphenylcyclopentadienylbromide

Zur Darstellung der Bromide wird durch die Lösungen der Carbinole in absolutem Benzol trockenes HBr-Gas geleitet. Ein direkter Umsatz in HBr-Eisessig hat sich nicht als günstig erwiesen, da sich die Carbinole nur wenig in Eisessig lösen.

Die Bromide sind rötlich-gelbe, amorphe, feuchtigkeitsempfindliche Pulver. Bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung der reinen Bromide auf nicht sorgfältig getrockneten Kieselgelplatten oder mit nicht absolutiertem Benzol als Laufmittel bildet sich sofort ein Schwanz des langsamer laufenden Carbinols.

Interessant ist nun die Frage nach der Stellung des Broms in der Molekel. Verläuft der Austausch des Hydroxyls gegen Brom über eine S_{N2} -Reaktion, dann sollte der neue Substituent am gleichen C-Atom stehen wie der alte. Bei einer S_{N1} -Reaktion bildet sich als Zwischenstufe ein Kation, wobei die positive Ladung delokalisiert ist. Das im zweiten Schritt angelagerte Brom sollte also über die fünf Ring-

atome verteilt sein, aus einem unsymmetrischen Carbinol bilden sich daher mehrere miteinander nicht identische Bromide, d.h. es müßte ein Substanzgemisch vorliegen und man sollte ein Schmelzintervall bei niederen Temperaturen beobachten (Mischschmelzpunkt). Das ist tatsächlich der Fall, denn alle unsymmetrischen Bromide schmelzen in einem Bereich zwischen 60-120°C. Mit symmetrischen Carbinolen können sich auch bei einer Kationmesomerie nur identische Bromide bilden. Diese Produkte sollten einheitlich sein und einen definierten Schmelzpunkt haben. Die Tabelle bestätigt diese Voraussage:

Pentaphenyl-cyclopentadienylbromid	[B1]	Schmp.188-189°C
Penta-(p-tolyl)-cyclopentadienylbromid	[B2u]	Schmp.210-212°C
Penta-(p-biphenyl)-cyclopentadienylbromid	[B3u]	Schmp.292-294°C

Tab. 1

Diese Ergebnisse deuten mit Sicherheit auf einen S_{N1} -Mechanismus hin, d.h. als Zwischenstufe bei der Umsetzung des Carbinols mit HBr tritt ein mesomeriefähiges Kation auf.

In der vorliegenden Arbeit sind 29 substituierte Pentaphenylcyclopentadienylbromide erstmalig synthetisiert worden.

d.) Cycloheptatriene und Hexaphenylbenzole

Wie bereits erwähnt, besitzt auch das Cycloheptatrienylsystem nach HMO-Berechnungen interessante Eigenschaften. Dieses Siebenringsystem läßt sich auf sehr elegante Weise durch Diels-Alder-Reaktion aus den Tetracyclonen herstellen.

Alle Cyclopentadienone enthalten ein sehr reaktionsfähiges Diensystem, das leicht mit Philodienen zu rea-

gieren vermag. So ist z.B. das unsubstituierte Cyclopentadienon nur in seiner dimeren Form bekannt.

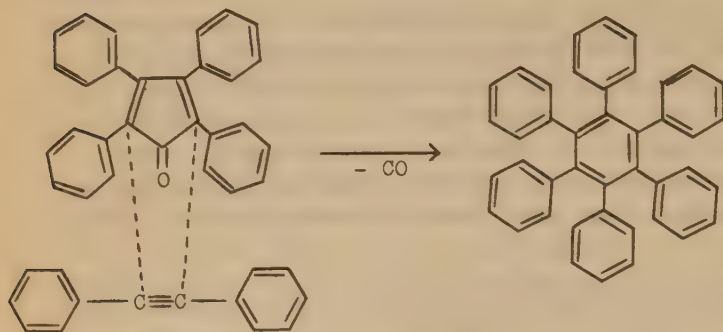


Abb. 5

Die Diels-Alder-Reaktion des Tetracyclons [Tl] mit Tolan führt unter CO-Eliminierung zu Hexaphenylbenzol³³⁾ (Abb.5) Auf diese Weise sind in der vorliegenden Arbeit Hexa-(p-bromphenyl)-benzol, Hexa-(p-tolyl)-benzol und Hexa-(p-anisyl)-benzol hergestellt worden.

Eine analoge Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyclon [Tl] und Triphenylcyclopropen führt zu Heptaphenylcycloheptatrien¹³⁾ (Abb.6).

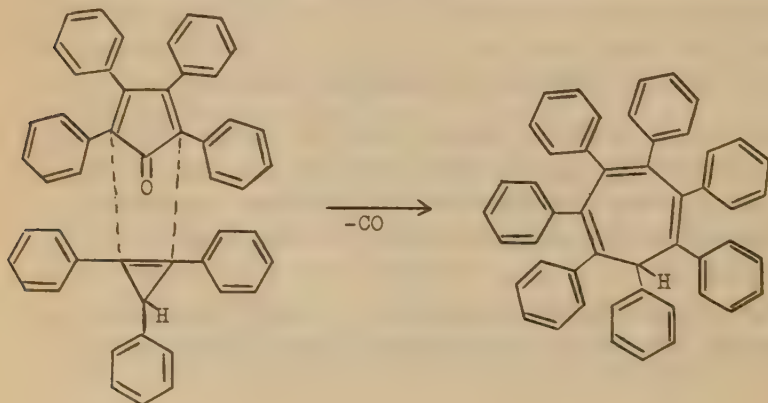


Abb. 6

Auf diesem Weg ist von uns Hepta-(p-anisyl)-cycloheptatrien aus [T6t] und Tri-anisyl-cyclopropen dargestellt worden.

Wie das Cyclopentadienyl-Kation sollte auch das Cycloheptatrienyl-Anion ($DE = 2,10 \text{ B}$) nach HMO-Berechnungen einen Triplettgrundzustand besitzen¹⁾. R.BRESLOW¹³⁾ hat bei der Untersuchung des Heptaphenylcycloheptatrienyl-Anions, das sich über das entsprechende Bromid mit met. Natrium herstellen läßt, jedoch kein Triplettssignal bei $g = 4$ feststellen können. Die HMO-Berechnungen setzen bei ihrer Voraussage eines Triplettgrundzustandes aber auch einen ebenen, symmetrischen Ring voraus, eine Bedingung, die beim Siebenring nicht mehr erfüllt ist. Eine Einebnung kann nur auftreten, wenn die hierzu erforderliche Energie durch andere Energiegewinne kompensiert wird. Im Falle des Cycloheptatrienyl-Kations bewirkt die Aromatisierungsenergie diese Kompensation, oder anders ausgedrückt: im Cycloheptatrienyl-Kation sind alle bindenden Niveaus besetzt. Die beim Radikal und Anion hinzukommenden Elektronen müssen daher anti-bindende Niveaus besetzen, d.h. die Resonanzenergien des Radikals und die des Anions sind kleiner als die des Kations. (Abb. 7)

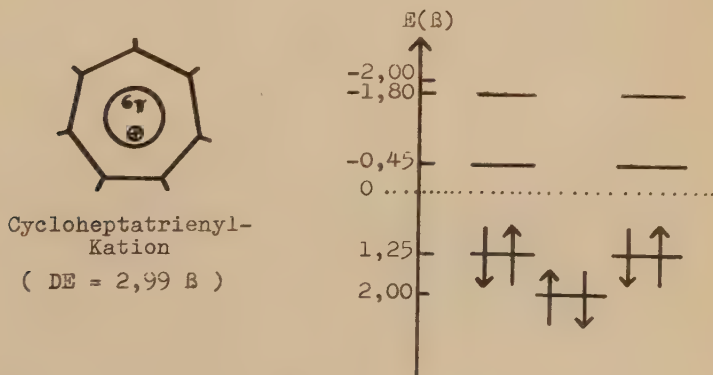


Abb. 7

Da unsere Messungen beim Fünfring ergeben haben, daß das Singulett-Triplett-Gleichgewicht durch Substituenten beeinflußt wird (s.S. 30), kann vielleicht auch beim Heptaphenylcycloheptatrienyl-Anion eine Einebnung und dadurch eine Ausbildung des Singulett-Triplett-Gleichgewichtes durch Substituenteneinflüsse erreicht werden.

D Untersuchung der Substanzen und Diskussion der Ergebnisse

a.) Diskussion der Tetracyclonspektren

In der Literatur ist schon eine Vielzahl von substituierten Tetracyclonen und ihr spektroskopisches Verhalten beschrieben worden¹⁴⁾. Das unsubstituierte Tetraphenylcyclopentadienon besitzt zwei charakteristische Absorptionsbanden und zwar bei 342 und 512 nm. Durch gezielte Substitution der Phenylringe in o- bzw. p-Stellung mit Elektronen-Donatoren bzw. -Acceptoren und der dadurch hervorgerufenen Bandenverschiebungen konnten E.I.BECKER¹⁵⁾ et al. jeder Bande einen bestimmten Elektronenweg zuordnen. (Abb.8)

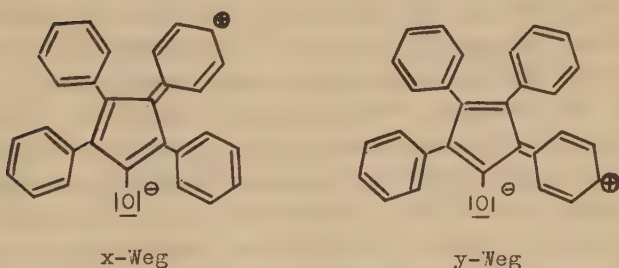


Abb. 8

Obwohl es nicht korrekt ist, bei einem konjugiertem π -Elektronensystem von verschiedenen Elektronenwegen zu sprechen, wird das spektroskopische Verhalten der Tetracyclone doch recht gut durch eine derartige Wegzuordnung beschrieben. Dem kürzeren x-Elektronenweg (4 π -Elektronenpaare) entspricht hierbei die kurzwellige Bande bei 342 nm, dem längeren y-Weg die Bande bei 512 nm. Substituiert man den Phenylring 2 in

p-Stellung mit Elektronendonatoren, so wird die Bande bei 512 nm hyperchrom und bathochrom verschoben, die kurzwellige Bande bleibt nahezu konstant. Eine Substitution des Phenylringes 3 in p-Stellung mit Elektronendonatoren verschiebt die Bande bei 342 nm bathochrom und hyperchrom. Elektronenanziehende Gruppen wirken in umgekehrter Richtung.

Wie Tabelle 2 zeigt, sind diese Effekte in der Methylreihe nicht sehr deutlich, denn die Methylgruppe ist nur ein schwacher Elektronendonator. (Tab.2 siehe S.23)

Die drei neu synthetisierten Tetracyclone [T2e], [T2p] und [T2o] fügen sich gut in die Reihe ein. Die Tetracyclonspektren der Methyl- und Phenylreihe wurden in Benzol, die der Dimethylaminoreihe in Chloroform aufgenommen.

Sehr deutlich ist der Effekt bei der stark elektronenliefernden Dimethylaminogruppe¹²⁾. Bemerkenswert ist vor allem, daß die langwellige Bande (y-Weg) vollkommen verschwindet, wenn der Phenylring 3 bzw. die Ringe 3 und 4 substituiert sind. Das bedeutet, daß der kürzere x-Weg begünstigt ist. Einen ähnlichen Effekt findet man auch in der Phenylreihe, hier verschwindet die kurzwellige Bande (x-Weg), wenn der Phenylring 2 bzw. die Ringe 2 und 5 substituiert sind. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei einer Substitution am Phenylring 2 für den y-Weg 7 π -Elektronenpaare, für den x-Weg jedoch nur 4 zur Verfügung stehen. In einem Elektronengassystem wird aber bei 2 möglichen Wegen immer der längste bevorzugt. Bei einer Substitution am Phenylring 3 stehen dem x-Weg 6 und dem y-Weg 5 π -Elektronenpaare zur Verfügung, beide Wege sind fast gleichwertig, es werden daher wieder beide Banden gefunden. Die Tetracyclonspektren lassen sich also mit dieser Theorie gut interpretieren.

Absorptionsmaxima der Tetracyclone

Tetracyclon	$\lambda_{\text{max.1}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max.1}}$ $10^3 (\text{cm}^2 / \text{mMol})$	$\lambda_{\text{max.2}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max.2}}$ $10^3 (\text{cm}^2 / \text{mMol})$
[T1]	342 ⁺	6,76	512	1,32
[T2b]	340	6,30	515	1,51
[T2i]	341	7,20	518	2,26
[T2c]	350	7,50	510	1,07
[T2f]	354	8,95	510	1,25
[T2e]	352	7,22	516	1,60
[T2p]	350	7,20	521	1,59
[T2o]	352	8,55	519	1,36
[T2t]	350	8,30	520	1,90
[T1]	347 ⁺⁺	6,48	515	1,05
[T7b]	401	3,49	595	3,41
[T7i]	375	5,94	630	4,59
[T7c]	428	9,27	---	---
[T7f]	458	13,20	---	---
[T7e]	423	10,44	608	3,15
[T7p]	467	10,90	628	3,40
[T1]	342 ⁺	6,76	512	1,32
[T3b]	---	---	519	2,32
[T3i]	---	---	532	2,97
[T3c]	361	10,20	512	1,26
[T3f]	364	13,50	510	1,04
[T3o]	365	13,00	526	1,52
[T3p]	---	---	531	+++
[T3t]	370	15,80	540	2,32

Tabelle 2

⁺ gemessen in Benzol

⁺⁺ gemessen in Chloroform

⁺⁺⁺ eine Reinigung von [T3p] ist noch nicht gelungen, daher kann kein ϵ_{max} angegeben werden.

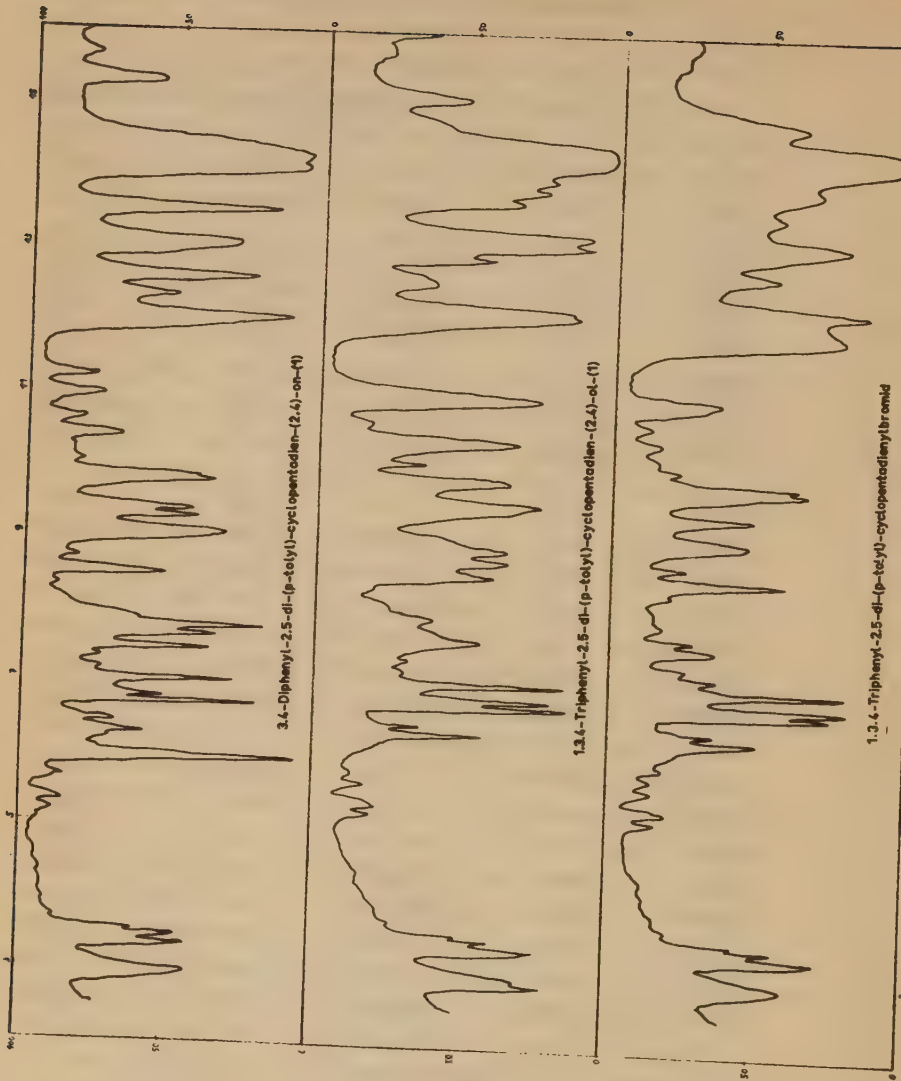


Abb. 9

Wie die beiden Formeln für den x- und y-Weg zeigen, sollte eine stark polarisierte Ketobindung im Tetracyclon vorliegen. Dipolmessungen und vor allem die IR-Spektren lassen jedoch nur auf eine schwach polarisierte Ketogruppe schließen. Die Ketobanden der Tetracyclone liegen zwischen 1690-1700 K¹⁴⁾, (siehe auch Abb. 9) das bedeutet nur eine geringe Verschiebung gegenüber der C=O Bande des Acetons (1717 K). Wäre eine Wechselwirkung mit den Phenylgruppen vorhanden, dann sollte die Bande stärker verschoben sein, wie es z.B. beim Benzophenon der Fall ist (1655 K). Hier treten also deutliche Widersprüche auf.

Eine andere Theorie zur Deutung der Farbigkeit der Tetracyclone geht davon aus, daß hier ja zwei Stilbensysteme vorliegen. Reduziert man allerdings die Ketogruppe, so verschwindet die Tetracyclon-Farbe, obwohl an dem Stilbensystem nichts geändert worden ist. Die Farbigkeit muß also doch mit der Ketogruppe zusammenhängen¹⁵⁾.

b.) Erzeugung und Eigenschaften der Cyclopentadienylradikale

K.ZIEGLER und B.SCHNELL⁷⁾ konnten 1925 aus dem Pentaphenylcyclopentadienylbromid [B1] in Benzol mit Silberpulver das Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal herstellen. Dieses Monoradikal läßt sich in Substanz gewinnen, es ist aber sehr sauerstoffempfindlich.

H.KURRECK und W.BROSER¹²⁾ fanden 1965, daß sich das gleiche Radikal in Benzol merkwürdigerweise auch mit Triäthylamin oder mit fein gepulvertem KOH herstellen läßt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die substituierten Bromide nach beiden Methoden umgesetzt, wobei jeweils identische Radikale entstanden. Die Radikale werden in den Meßküvetten entwickelt. Für die Herstellung mit Molekularsilber wurde das Bromid in absolutem Benzol gelöst, durch das man vorher 30 min lang trockenen,

sauerstofffreien Stickstoff perlen läßt. Die entsprechenden Radikale bilden sich sofort. Bei der anderen Methode gibt man zu den in Dioxan (ebenfalls mit Stickstoff gesättigt) gelösten Bromiden etwas Triäthylamin. Nach 12 Stdn. ist eine ausreichende Radikalkonzentration erreicht.

Da bei den Radikalen das einsame Elektron delokalisiert ist, liefern bis auf die symmetrischen Verbindungen immer mehrere verschiedene Bromide das gleiche Radikal. So sind die Radikale [F2a][F2b] und [F2c] miteinander identisch, obwohl sie sich von verschiedenen Carbinolen ableiten (siehe auch Identitätstabelle S.56). Aus diesem Grunde können die Spektren gut zum Konstitutionsbeweis der Ausgangsverbindungen herangezogen werden. So war z.B. die Entscheidung möglich, daß bei der Kondensation von p-Methylbenzil mit p-Methyldibenzylketon das Tetracyclon [T2e] entsteht und nicht [T2h]. Das bei der Kondensation erhaltene Produkt wurde mit p-Tolyl-lithium zum Carbinol umgesetzt und das Spektrum des über das entsprechende Bromid gebildeten Radikals aufgenommen. Das Maximum der Absorptionsbande lag bei 604 nm, das Radikal war also mit den Radikalen [F2n] und [F2o] identisch. Es muß sich demnach um [F2k] handeln, das sich nur auf dem Weg [T2e] - [C2k] - [B2k] - [F2k] gebildet haben kann. Bei der Kondensation ist also [T2e] entstanden.

Die Tabellen 3 und 4 zeigen, daß mit steigender Substituentenzahl auch das Absorptionsmaximum nach längeren Wellenlängen hin verschoben wird. Der Effekt ist für die Methylreihe (Tab. 3) allerdings nicht sehr erheblich, eine merkliche Änderung stellt man dagegen in der Phenylreihe fest (Tab.4). Weiter zeigen die Tabellen, daß bei gleicher Substituentenzahl stets das Radikal bei höherer Wellenlänge absorbiert, bei dem die substituierten Ringe möglichst weit voneinander entfernt sind.

Absorptionsmaxima der p-methylsubstituierten Penta-phenylcyclopentadienyl-Radikale

Radikal	aus Bromid	$\lambda_{\max}$ (mit Ag° bzw. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$)
[F1]	[B1]	585 nm
[F2a] +)	[B2a] +)	593 nm
[F2b]	[B2b]	593 nm
[F2c]	[B2c]	593 nm
[F2d]	[B2d]	598 nm
[F2f]	[B2f]	598 nm
[F2g]	[B2g]	601 nm
[F2i]	[B2i]	601 nm
[F2k]	[B2k]	604 nm
[F2n]	[B2n]	604 nm
[F2o]	[B2o]	604 nm
[F2m]	[B2m]	608 nm
[F2p]	[B2p]	608 nm
[F2r]	[B2r]	609 nm
[F2s]	[B2s]	609 nm
[F2t]	[B2t]	609 nm
[F2u]	[B2u]	613 nm

Tabelle 3

Ein starker Substituenteneinfluß ist nur zu erwarten, wenn die Phenylringe mit dem Fünfring in einer Ebene liegen. Eine weitgehende Einebnung aller substituierten Phenylringe ist aber aus sterischen Gründen nur möglich, wenn sie nicht nebeneinander stehen. Alle diese Monoradikale geben ein starkes EPR-Signal bei $g = 2$.

+)

Die Umsetzung Carbinol $\rightarrow$ Bromid verläuft unter Isomerisierung (3.17), statt [B2a] sollte also besser [B2a] + [B2b] + [B2c] stehen. Da die Verschlüsselung dann aber zu kompliziert werden würde, ist die einfache Bezeichnung beibehalten worden. Ähnliches gilt für die Radikale und die Kationen.

Absorptionsmaxima der p-phenylsubstituierten Penta- phenylcyclopentadienyl-Radikale

Radikal	aus Bromid	λ_{max} (mit Ag° bzw. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$)
[F1]	[B1]	585 nm
[F3a]	[B3a]	609 nm
[F3b]	[B3b]	609 nm
[F3c]	[B3c]	609 nm
[F3d]	[B3d]	632 nm
[F3f]	[B3f]	632 nm
[F3g]	[B3g]	642 nm
[F3i]	[B3i]	642 nm
[F3n]	[B3n]	647 nm
[F3o]	[B3o]	647 nm
[F3m]	[B3m]	658 nm
[F3r]	[B3r]	658 nm
[F3t]	[B3t]	667 nm
[F3u]	[B3u]	677 nm

Tabelle 4

Die Radikale [F4u], [F5u] und [F6u] sollen erst untersucht werden, wenn auch alle anderen Bromide der Chlor-, Brom- und methoxyreihe dargestellt sind. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Untersuchungen auf die methyl- und Phenylreihen beschränkt bleiben.

Vorversuche an neu hergestellten, in dieser Arbeit aber noch nicht beschriebenen p-methoxysubstituierten Penta-phenylcyclopentadienolen haben jedoch bereits interessante Ergebnisse erbracht. Diese Carbinole geben beim Umsatz mit HBr-Sisessig hellrote bis blaue Lösungen, wobei die Farbtiefe mit der Zahl der methoxygruppen zunimmt. Aus den Lösungen lassen sich verhältnismäßig sauerstoffunempfindliche, farbige Produkte isolieren, die ein starkes EPR-Signal bei $g = 2$ zeigen. Ein Triplettssignal bei $g = 4$ konnte bei Raumtemperatur nicht gefunden werden.

c.) Erzeugung und Eigenschaften der Cyclopentadienyl-Kationen

Wie bereits erwähnt, glaubte K.ZIEGLER⁷⁾ das Penta-phenylcyclopentadienyl-Kation aus dem entsprechenden Carbinol mit konz. H_2SO_4 hergestellt zu haben. Dabei entsteht eine violette Lösung, deren Farbe sofort nach dunkelrot umschlägt. Nach Zersetzen der lange Zeit bestehenden roten Lösung mit Eiswasser und Aufarbeitung des erhaltenen Produktes konnte R.BRESLOW⁸⁾ mehrere Verbindungen nachweisen, darunter Pentaphenylcyclopentadien und 1.2.3-Triphenyl-1H-cyclopenta-[1]-phenanthren. Mischt man beide Verbindungen und versetzt sie mit konz. H_2SO_4 , dann erhält man die gleiche Absorptionsbande wie bei der H_2SO_4 -Behandlung der Ausgangsverbindung. Das Spektrum, das man ursprünglich dem Pentaphenylcyclopentadienyl-Kation zuschrieb, ist also in Wirklichkeit das zusammengesetzte Spektrum von mindestens zwei Umlagerungsverbindungen. Erst 1963 konnten R.BRESLOW und HAI WON CHANG⁹⁾ das Kation aus dem Carbinol mit BF_3 (in CH_2Cl_2 bei $-60^\circ C$) herstellen und nachweisen.

Alle in dieser Arbeit hergestellten Carbinole geben bei Raumtemperatur sowohl mit konz. H_2SO_4 als auch mit BF_3 in Aether rote bis blaue Farblösungen, die aber nicht auf die Bildung der entsprechenden Kationen zurückzuführen sind, denn EPR-Messungen der Farblösungen geben kein Triplett-Signal bei $g = 4$. Vielmehr bilden sich hierbei Monoradikale, die im EPR-Spektrum durch starke Signale bei $g = 2$ nachgewiesen werden können. Um die zugehörigen Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikale kann es sich hierbei aber nicht handeln, denn deren Absorptionsmaxima liegen bei ganz anderen Wellenlängen. Die Beständigkeit dieser Radikale nimmt mit zunehmender Zahl der Substituenten zu.

Durch dünn-schichtchromatographische Untersuchungen der Reaktionsprodukte der Carbinole der Methyl- und der Phenylreihe sowie des Grundkörpers mit H_2SO_4 bzw. mit

BF_3 in Aether bei Raumtemperatur stellte sich heraus, daß beide Methoden wahrscheinlich zu jeweils gleichen Endprodukten führen. Eine abschließende Aussage über diese Tatsache ist aber aus den bisher vorliegenden Ergebnissen noch nicht zu erlangen.

Im Gegensatz zu den Bromiden der Dimethylamino-Reihe, die bereits in Chloroform dissoziieren¹²⁾, kann eine Dissoziation bei den methyl- und den phenylsubstituierten Bromiden nicht festgestellt werden, da diese Substituenten wesentlich schwächere Elektronendonatoren sind. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß Kationen der Methyl- und Phenylreihe wegen ihrer Unbeständigkeit bei Raumtemperatur nicht untersucht werden können.

In Analogie zu der von R. BRESLOW⁹⁾ angegebenen Methode ist es jedoch in allen Fällen möglich, mit BF_3 in Chloroform bei -60°C aus den symmetrischen Carbinolen die Kationen zu erzeugen. Die eingefrorenen Lösungen zeigen ein EPR-Signal bei halbem Feld (Triplet)³⁴⁾. Bei EPR-Messungen⁴⁾ zeigt sich der Tripletzustand beim Penta-phenylcyclopentadienyl-Kation durch einen $\Delta m=2$ -Übergang (sog. Halbfeldübergang), der zu einem Absorptionssignal bei $g=4$ führt.

Untersucht man ferner den Temperaturgang dieses Triplettsignals, so lassen sich die Termabstände, d.h. die Energieunterschiede ΔE zwischen Singulett- und Tripletzustand bestimmen³⁴⁾.

Bei dem Pentaphenylcyclopentadienyl-Kation fand man einen um 500 cal/mol energiereicheren Tripletzustand⁹⁾, beim Pentachlorcyclopentadienyl-Kation liegt der Tripletzustand nur noch 6 - 8 cal/mol¹¹⁾ über dem Singulettzustand. Bei der EPR-Untersuchung aller hier dargestellten symmetrisch substituierten Carbinole ergab sich, daß die Substituenten den Termabstand ΔE des Singulett-Triplett-Gleichgewichtes beeinflussen. Es ergibt sich ein annähernd

⁴⁾ Die EPR-Messungen sowie ihre Auswertung und Deutung wurden von Dr. H. Kurreck durchgeführt

linearer Zusammenhang zwischen dem Termabstand ΔE und der chemischen Verschiebung δ . (δ = Substituenteneinfluß auf die magnetische Abschirmung des F-Atomes in substituierten Fluorbenzolen³⁵⁾.)

Aus diesem Zusammenhang (Abb. 10) und der Tabelle für die δ -Werte (Tab. 5) läßt sich abschätzen, daß Garbinole mit 5 p-ständigen Carboxyl-, 5 Cyano- bzw. 5 Nitrogruppen Kationen liefern sollten, bei denen Singulett- und Triplettzustand energiegleich oder der Grundzustand ein Triplett sein sollte³⁴⁾.

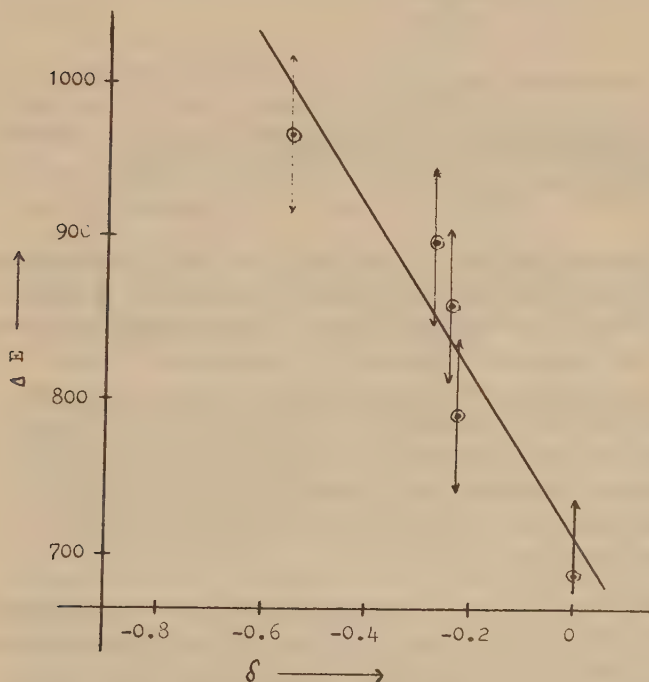


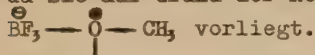
Abb. 10

δ -Werte der Substituenten und Termabstände der penta-p-substituierten Pentaphenylcyclopentadienyl-Kationen

Substituent	$\delta^{35)}$	ΔE [cal/Mol]
CH ₃	- 0,55	970
C ₆ H ₅	- 0,27	900
Cl	- 0,24	860
Br	- 0,23	790
H	0	690
OCH ₃	+)	50
COOH	+ 0,69	
CN	+ 0,96	
NO ₂	+ 1,08	

Tabelle 5

+) Für die Methoxygruppe kann kein δ -Wert angegeben werden, da sie auf Grund der Reaktionsbedingungen als



Ueberraschenderweise konnten wir auch bei den unsymmetrisch substituierten Kationen [K2a] - [K2t] bzw. [K3a] - [K3t] Tripletzzustände nachweisen. Aus der Untersuchung der Termabstände des Singulett-Triplett-Gleichgewichtes dieser Kationen ergibt sich, daß der Termabstand ΔE nur von der Art, nicht aber von der Anzahl der Substituenten abhängt. So bewirkt z.B. die Einführung einer Methylgruppe [K2a] die gleiche Vergrößerung des Termabstandes - bezogen auf den Grundkörper [K1] - wie die Einführung der weiteren p-ständigen Methylgruppen.

Bei der Untersuchung der Termabstände und auch der g-Faktoren der Halbfeldübergänge zeigte es sich, daß aus OH-stellungs-isomeren Carbinolen die gleichen Kationen gebildet werden. Das bedeutet, daß die positive Ladung delokalisiert ist. Eine analoge Erscheinung war schon bei den Radikalen beobachtet worden, wo infolge der Delokalisierung des Elektrons die Br-stellungs-isomeren Bromide bei der gleichen Wellenlänge absorbierten, d.h. das gleiche Radikal lieferten.

Präparative Vorschriften

Die Spektren im sichtbaren und im UV-Gebiet wurden in einem Beckman DK-2 Spektrophotometer in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 5a Spektrographen registriert. Die Substanzen lagen als KBr-Preßlinge in einer Konzentration von 4 mg Substanz auf 350 mg KBr vor.

Die Elektronenresonanzmessungen wurden mit einem AEG-Gerät (Typ 12-X, 125 kHz-Feldmodulation) durchgeführt.

Bei der präparativen Dünnschichtchromatographie wurde auf 20 x 20 cm großen Platten mit Kieselgel GF 254 in 1 mm Schichtdicke gearbeitet. Als Laufmittel diente Benzol. Zum Auftragen der Substanzlösung wurde der Chromatocharger der Firma CAMAG benutzt.

Die angegebenen Ausbeuten entsprechen den Durchschnittswerten, wie sie sich aus mehreren Ansätzen ergaben. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1.3-Bis-(p-biphenyl)-aceton (1.3-Dixenylaceton)

Unter Stickstoff wird eine Mischung von 120,2 g (0,50 Mol) p-Biphenyl-essigsäureäthylester und 150 ml absol. Aether in eine aus 21,4 g Magnesium und 108,2 g (0,88 Mol) Isopropylbromid in 300 ml absol. Aether bereitete Grignard-Lösung getropft. Nach 3 stdg. Rühren bei Raumtemperatur und Stehenlassen über Nacht wird mit Wasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Die Aetherextrakte werden mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mit 800 ml Eisessig und 10 ml konz. Salzsäure 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und aus Benzol/Aceton umkristallisiert. Ausb.: 90-110 g (50-60 % d.Th.)

Schmp. 169°C	Ber. C 89,47	H 6,12	
C ₂₇ H ₂₂ O (362,5)	Gef. C 89,16	H 6,01	
Dinitrophenylhydrazon:	Schmp. 154-155°	(aus Aethanol)	
C ₃₃ H ₂₆ N ₄ O ₄ (542,6)	Ber. C 73,05	H 4,83	N 10,33
	Gef. C 73,28	H 4,33	N 10,46

1-p-Biphenyl-3-phenylaceton

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 7g Natriumamid in 200 ml absol. Benzol aufgeschlämmt und anschließend 20 g (0,17 Mol) Benzylcyanid zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei rot und erwärmt sich. Nach 1 stdg. Erwärmen werden langsam 24 g (0,1 Mol) p-Biphenyl-essigsäureäthylester zuge- tropft und dann 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Zer- setzen mit Eiswasser und Extraktion mit Aether wird mit Salzsäure angesäuert und das entstandene 1-Phenyl-1-cyano- -3-(p-biphenyl)-aceton mit Aether extrahiert, die Extrakte mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Ab- destillieren des Aethers bleiben 24 g festes Produkt zu- rück.

Schmp. 129-130°C (aus Aethanol) Ausbeute: 80 % d. Th.

Das Rohprodukt wird zur Verseifung und Decarboxylierung mit 300 ml Eisessig und 10 ml Salzsäure zwei Tage am Rückfluß gekocht. Dann wird auf Eis gegossen, mit Aether extrahiert, die Extrakte getrocknet und das Lösungs- mittel abdestilliert. Umkristallisieren aus Alkohol.

Schmp. 104-105°C Ausbeute: 19 g (85% d.Th.)

C ₂₁ H ₁₈ O (286,38)	Ber. C 88,08	H 6,34
	Gef. C 87,95	H 6,25

Substituierte Tetraphenylcyclopentadienone

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückfluß- kühler wird eine Lösung der Diketoverbindung und des substituierten Acetons in Aethanol zum Sieden erhitzt

und nach Zugabe von 3 g KOH, gelöst in Aethanol, 5 Stdn. unter Rühren am Rückfluß gekocht. Danach wird heiß abgesaugt, mehrmals mit Alkohol ausgekocht und zweimal aus Benzol oder Toluol umkristallisiert.

5-Phenyl-2.3.4-tri-(p-tolyl)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)
[T2o]

Ansatz: 23,8 g (0,1 Mol) p-Tolil und 22,4 g (0,1 Mol)
p-Methyl-dibenzylketon in 250 ml Aethanol gelöst.

Ausbeute: 32 g (75 % d. Th.) Schmp. 207-209°C

$C_{32}H_{26}O$	(426,6)	Ber.	C 90,11	H 6,14
		Gef.	C 90,06	H 6,16

4-Phenyl-2.3.5-tri-(p-tolyl)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)
[T2p]

Ansatz: 22,4 g (0,1 Mol) p-Methylbenzil und 23,8 g (0,1 Mol) p,p'-Dimethyldibenzylketon in 250 ml Aethanol gelöst.

Ausbeute: 26 g (60 % d.Th.) Schmp. 204-206°C

$C_{32}H_{26}O$	(426,6)	Ber.	C 90,11	H 6,14
		Gef.	C 89,96	H 6,29

4.5-Diphenyl-2.3-di-(p-tolyl)-cyclopentadien-(2.4)-on(1)
[T2e]

Ansatz: 22,4 g (0,1 Mol) p-Methyldibenzylketon und 22,4 g (0,1 Mol) p-Methylbenzil in 250 ml Aethanol gelöst.

Ausbeute: 21 g (50 % d.Th.) Schmp. 203-204°C

$C_{31}H_{24}O$	(412,5)	Ber.	C 90,26	H 5,86
		Gef.	C 90,55	H 6,17

3.4.5-Triphenyl-2-(p-biphenyl)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) [T3b]

Ansatz: 21,0 g (0,1 Mol) Benzil und 28,6 g (0,1 Mol)

1-Phenyl-3-(biphenyl)-aceton in 1000 ml Aethanol
gelöst.

Ausbeute: 24 g (52 % d.Th.) Schmp. 220-221°C

$C_{15}H_{14}O$	(460,58)	Ber.	C 91,27	H 5,25
		Gef.	C 91,23	H 5,16

3.4-Diphenyl-2.5-bis-(p-biphenyl)-cyclopentadien-
-(2.4)-on-(1) [T3i]

Ansatz: 21,0 g (0,1 Mol) Benzil und 36,3 g (0,1 Mol)
1.3-Bis-(p-biphenyl)-aceton in 1500 ml
Aethanol suspendiert.

Ausbeute: 51 g (95 % d. Th.) Schmp. 280-282°C

$C_{31}H_{28}O$	(536,68)	Ber.	C 91,76	H 5,26
		Gef.	C 91,46	H 5,08

5-Phenyl-2.3.4-tris-(p-biphenyl)-cyclopentadien-
-(2.4)-on-(1) [T3o]

Ansatz: 36,3 g (0,1 Mol) 1.2-Dioxo-1.2-bis-(p-biphenyl)-
-äthan (Xenil) und 28,6 g (0,1 Mol) 1-Phenyl-
-3-(p-biphenyl)-aceton in 1000 ml Aethanol
gelöst.

Ausbeute: 40 g (65 % d.Th.) Schmp. 282-284°C

$C_{47}H_{42}O$	(612,77)	Ber.	C 92,12	H 5,26
		Gef.	C 92,15	H 5,27

2.3.4.5-Tetrakis-(p-biphenyl)-cyclopentadien-(2.4)-
on-(1) [T3t]

Ansatz: 36,3 g (0,1 Mol) 1.2-Dioxo-1.2-bis-(p-bi-
phenyl)-äthan (Xenil) und 36,3 g (0,1 Mol)
1.3-Bis-(p-biphenyl)-aceton in 1500 ml
Aethanol suspendiert.

Ausbeute: 48 g (70 % d.Th.) Schmp. 254-256°C

$C_{53}H_{48}O$	(688,87)	Ber.	C 92,41	H 5,27
		Gef.	C 92,31	H 5,41

Auf analoge Weise wurden die bereits in der Literatur beschriebenen Tetracyclone [T2b], [Tbc], [T2f], [T2i], [T2t]¹⁵⁾, [T3c], [T3f]¹⁶⁾, [T4t]¹⁷⁾, [T5t]¹⁵⁾, [T6t]¹⁵⁾ hergestellt.

Substituierte Pentaphenylcyclopentadien-(2.4)-ole-(1)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und N₂-Einleitung wird unter starkem N₂-Strom eine Lösung der metallorg. Verbindung in absol. Aether bereitet. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird 30 Min. gelinde erwärmt und anschließend unter N₂ durch Glaswolle filtriert. In diese Lösung wird unter kräftigem Rühren und N₂-Atmosphäre langsam 0,05 Mol des entsprechenden feingepulverten Tetracyclons fest eingetragen, wobei es sich sofort entfärbt. Während des Eintragens wird die Reaktionslösung mit absol. Benzol verdünnt. Nach Beendigung der Zugabe wird eine Std. zum Sieden erhitzt, anschließend vorsichtig mit Eiswasser zersetzt und mit Salzsäure neutralisiert. Nach mehrmaliger Extraktion mit Benzol und Waschen der Benzolextrakte mit Wasser wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird durch Wasserdampfdestillation von entstandenen Nebenprodukten befreit und anschließend mit Aethanol ausgekocht, wobei das Carbinol ausfällt. Umkristallisation aus Benzol/Petroläther ergibt dünnschichtchromatographisch einheitliche Produkte. Die Ausbeuten liegen zwischen 50-80 % d.Th.

Metallorganische Verbindungen:

- 1.) Phenyl-lithium: aus 1,4 g Lithium in 150 ml absol. Aether und 15,7 g (0,1 Mol) Brombenzol
- 2.) p-Tolyl-lithium: aus 1,4 g Lithium in 150 ml absol. Aether und 17,1 g (0,1 Mol) p-Bromtoluol.

- 3.) p-Biphenyl-lithium: aus 1,4 g Lithium in 100 ml
absol. Aether und 23,4 g (0,1 Mol)
p-Brombiphenyl in absol. Aether
gelöst
- 4.) p-Chlorphenylmagnesiumbromid: aus 2,4 g Magnesium
in 100 ml absol. Aether und 19,2 g
(0,1 Mol) p-Bromchlorbenzol in
absol. Aether gelöst
- 5.) p-Bromphenylmagnesiumbromid: aus 2,4 g Magnesium
in 200 ml absol. Aether und 23,6 g
(0,1 Mol) p-Dibrombenzol in absol.
Aether gelöst
- 6.) p-Anisyl-lithium: aus 18,8 g (0,1 Mol) p-Brom-
anisol durch Zutropfen der äquiva-
lenten Menge ätherischer Butyl-
lithium-lösung bei 0°C in 15 min.

Die Darstellung der Pentaphenylcyclopentadienole
[C1]⁷⁾, [C2a]³⁶⁾, [C2b]³⁶⁾, [C2c]³⁶⁾ und ihre Eigen-
schaften wurden bereits in der Literatur beschrieben,
sie sind daher nicht in die folgende Tabelle aufgenom-
men worden. Sie lassen sich analog der oben angegebenen
Vorschrift darstellen. Dagegen wurden die Carbinole
[C2u], [C4u] und [C6u] ohne nähere präparative Angaben
in einer zusammenfassenden Arbeit erwähnt¹⁴⁾.

-cyclopentadien- -(2.4)-ol-(1)	Tetracyclon und metallorg. Verb.	hergestellt aus:	Summenformel Molgewicht	Schmp. °C	Ber. C Gef. C	H H
1.2.5-Triphenyl- 3.4-di-(p-tolyl)- [C2f]	20,6 g [T2f]	1.)	C ₃₇ H ₃₀ O (490,65)	203-205	90,58 90,55	6,16 6,00
2.4.5-Triphenyl- 1.3-di-(p-tolyl)- [C2g]	19,9 g [T2c]	2.)	C ₃₇ H ₃₀ O (490,65)	166-168	90,58 90,43	6,16 6,26
3.4.5-Triphenyl- 1.2-di-(p-tolyl)- [C2d]	19,9 g [T2b]	2.)	C ₃₇ H ₃₀ O (490,65)	181-183	90,58 91,04	6,16 6,57
1.3.4-Triphenyl- 2.5-di-(p-tolyl)- [C2i]	20,6 g [T2f]	1.)	C ₃₇ H ₃₀ O (490,65)	170-172	90,58 90,69	6,16 6,36
4.5-Diphenyl-1.2.3- tri-(p-tolyl)- [C2k]	20,6 g [T2e]	2.)	C ₃₈ H ₃₂ O (504,67)	196-198	90,44 90,22	6,39 6,05
3.4-Diphenyl-1.2.5- tri-(p-tolyl)- [C2n]	20,6 g [T2f]	2.)	C ₃₈ H ₃₂ O (504,67)	217-219	90,44 90,06	6,39 6,24
2.5-Diphenyl-1.3.4- tri-(p-tolyl)- [C2m]	20,6 g [T2f]	2.)	C ₃₈ H ₃₂ O (504,67)	188-190	90,44 90,88	6,39 6,70

-cyclopentadien-
-2(2.4)-ol-(1)

hergestellt aus
Tetracyclon und metallorg. Verb.

Summenformel
Molgewicht

Schmp.
°C

Ber. C
Gef. C

H
H

1.4-Diphenyl-2.3.5-
tri-(p-tolyl)-
[C₂₂H₁₈]

21,3 g [T₂₂H₁₈]

1.)

C₂₈H₂₀
(504,67)

183-185

90,44 6,39
90,63 6,89

1.5-Diphenyl-2.3.4-
tri-(p-tolyl)-
[C₂₂H₁₈]

21,3 g [T₂₀H₁₈]

1.)

C₂₈H₂₀
(504,67)

213-215

90,44 6,39
90,75 6,69

4-Phenyl-1.2.3.5-
tetra-(p-tolyl)-
[C₂₂H₁₈]

21,3 g [T₂₂H₁₈]

2.)

C₂₉H₂₀
(518,70)

171-172

90,31 6,61
90,37 6,40

5-Phenyl-1.2.3.4-
tetra-(p-tolyl)-
[C₂₂H₁₈]

21,3 g [T₂₀H₁₈]

2.)

C₂₉H₂₀
(518,70)

194-195

90,31 6,61
90,73 6,65

1-Phenyl-2.3.4.5-
tetra-(p-tolyl)-
[C₂₂H₁₈]

22,0 g [T₂₂H₁₈]

1.)

C₂₉H₂₀
(518,70)

235-237

90,31 6,61
90,27 6,95

1.2.3.4.5-Penta-
-(p-tolyl)-
[C₂₂H₁₈]

22,0 g [T₂₂H₁₈]

2.)

C₃₀H₂₀
(532,73)

206-208

90,18 6,81
90,26 6,91

2.3.4.5-Tetraphenyl-
1-(p-biphenyl)-
[C₂₂H₁₈]

19,3 g [T₂₁H₁₈]

3.)

C₄₁H₃₀
(538,70)

214-216

91,42 5,61
91,16 5,73

-cyclopentadien- -(2.4)-ol-(1)	hergestellt aus: Tetracyclon und metallorg. Verb.	Summenformel Molgewicht	Schmp. °C	Ber. C Gef. C	H H
1.3.4.5-Tetraphenyl- 2-(p-biphenyl)- [C3b]	23,0 g [T3b]	1.) $C_{44}H_{30}O$ (538,70)	170-172	91,42 91,63	5,61 5,51
1.2.4.5-Tetraphenyl- 3-(p-biphenyl)- [C3c]	23,0 g [T3c]	1.) $C_{44}H_{30}O$ (538,70)	199-200	91,42 91,23	5,61 5,88
3.4.5-Triphenyl-1.2- bis-(p-biphenyl)- [C3d]	23,0 g [T3b]	3.) $C_{47}H_{34}O$ (614,79)	227-229	91,82 91,96	5,57 5,47
2.4.5-Triphenyl-1.3- bis-(p-biphenyl)- [C3e]	23,0 g [T3c]	3.) $C_{47}H_{34}O$ (614,79)	221-223	91,82 92,00	5,57 5,74
1.2.5-Triphenyl-3.4- bis-(p-biphenyl)- [C3f]	26,8 g [T3f]	1.) $C_{47}H_{34}O$ (614,79)	213-215	91,82 92,08	5,47 5,82
1.3.4-Triphenyl-2.5- bis-(p-biphenyl)- [C3i]	26,8 g [T3i]	1.) $C_{47}H_{34}O$ (614,79)	220-222	91,82 91,72	5,57 6,20
2.5-Diphenyl-1.3.4- tris-(p-biphenyl)- [C3m]	26,8 g [T3f]	3.) $C_{53}H_{38}O$ (690,89)	242-244	92,14 92,11	5,54 5,65

-cyclophenadien- -(2.4)-ol-(1)	hergestellt aus: Tetracyclon und metallorg. Verb.	Summenformel Molgewicht	Schmp. °C	Ber. C Gef. C	H H
3.4-Diphenyl-1.2.5- tris-(p-biphenyl)- [O3n]	26,8 g [T3I] 3.)	C ₅₃ H ₈₀ (690,89)	229-231	92,14 92,35	5,54 5,66
1.5-Diphenyl-2.3.4- tris-(p-biphenyl)- [O3o]	30,6 g [T3o] 1.)	C ₅₃ H ₈₀ (690,89)	224-226	92,14 91,77	5,54 5,43
5-Phenyl-1.2.3.4-tetra- kis-(p-biphenyl)- [O3f]	30,6 g [T3o] 3.)	C ₅₉ H ₈₂ O (766,99)	217-219	92,39 92,01	5,52 5,49
1-Phenyl-2.3.4.5-tetra- kis-(p-biphenyl)- [O3t]	34,4 g [T3t] 1.)	C ₅₉ H ₈₂ O (766,99)	227-229	92,39 91,96	5,52 5,62
1.2.3.4.5-Pentakis- (p-biphenyl)- [O3u]	34,4 g [T3t] 3.)	C ₆₅ H ₈₆ O (843,01)	265-268	92,60 92,36	5,50 5,28
1.2.3.4.5-Penta- (p-chlorphenyl) [O4u] +)	26,0 g [T4t] 4.)	C ₅₅ H ₈₁ Cl ₅ O (634,8)	224-225	66,22 66,23	3,33 3,55
+) aus Aceton/H ₂ O, dann aus Petroläther umkristallisiert				27,93 27,79	Cl

-cyclopentadien- -(2.4-)-ol-(1)	hergestellt aus: Tetracyclon und metallorg. Verb.	Summenformel Molgewicht	Schmp. °C	Ber. C Gef. C	H H	OCH ₃ OCH ₃
2.3.4.5-Tetraphenyl- 1-(p-bromphenyl)- [05a]	19,3 g [T1] 5.)	C ₂₅ H ₂₅ BrO (541,50)	232-234	77,63 77,57	4,65 4,34	
1.2.3.4.5-Penta- (p-bromphenyl)- [05u] +)	30,5 g [T5t] 5.)	C ₂₅ H ₂₅ Br ₅ O (857,1)	252-255	49,05 49,45	2,47 2,28	
1-Phenyl-2.3.4.5- tetra-(p-anisyl)- [06t]	25,2 g [T6t] 1.)	C ₂₉ H ₂₉ O ₅ (582,70)	206-209	80,39 80,71	5,88 5,96	21,32 21,46
1.2.3.4.5-Penta- (p-anisyl)- [06u]	25,2 g [T6t] 6.)	C ₄₀ H ₄₀ O ₆ (612,7)	209-210	78,41 78,23	5,92 5,98	25,33 25,38

+) aus Aceton/H₂O, dann aus Petroläther umkristallisiert.

Substituierte Pentaphenylcyclopentadienylbromide

Durch die Lösung des entsprechenden Pentaphenylcyclopentadienols in absol. Benzol wird trockenes Bromwasserstoffgas geleitet, wobei sich die Lösung rot färbt. Während des Einleitens wird die Reaktionslösung zweimal zum Sieden erhitzt und jeweils einige ml Benzol abdestilliert um das entstandene Wasser zu entfernen. Insgesamt wird ca. 30 min. HBr-Gas eingeleitet, zum Schluß muß die Lösung kalt gesättigt sein.

Die Reaktionslösung bleibt drei Tage gut verschlossen stehen, dann wird das Benzol i.V. weitgehend abdestilliert und das zurückbleibende Öl durch mehrtägiges Stehen i.Vak. völlig von Lösungsmittelresten befreit.

Es resultieren rötlich-gelbe, amorphe Pulver, die dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel/Benzol absol.) einheitlich sind. Bei unvollständiger Reaktion tritt noch ein Carbinolfleck auf ($R_f^{\text{Bromid}} > R_f^{\text{Carbinol}}$). In diesem Fall muß erneut mit Bromwasserstoff behandelt werden. Die Bromide sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und haben keinen definierten Schmelzpunkt. (vgl. auch Darstellung der Substanzen).

Ausnahmen sind die symmetrischen Bromide:

[B1]	Pentaphenylcyclopentadienylbromid	Schmp. 186-189°C
[B2u]	Penta-(p-tolyl)-cyclopentadienylbromid	Schmp. 210-212°C
[B3u]	Penta-(p-biphenyl)-cyclopentadienylbromid	Schmp. 292-294°C

Das Bromid [B1] ⁷⁾ ist literaturbekannt.

-cyclopentadienylbromid	aus Carbinol	Summenformel Molgewicht	Ber. C Gef. C	H H	Br Br
2.3.4.5-Tetraphenyl- 1-(p-tolyl)- [B2a]	[C2a]	C ₃₆ H ₂₇ Br (539,53)	80,14 79,70	5,04 4,85	14,81 14,92
1.3.4.5-Tetraphenyl- 2-(p-tolyl)- [B2b]	[C2b]	C ₃₆ H ₂₇ Br (539,55)	80,14 80,14	5,04 4,89	14,81 15,04
1.2.4.5-Tetraphenyl- 3-(p-tolyl)- [B2c]	[C2c]	C ₃₆ H ₂₇ Br (539,53)	80,14 80,19	5,04 5,16	14,81 14,75
3.4.5-Triphenyl- 1.2-di-(p-tolyl)- [B2d]	[C2d]	C ₃₇ H ₂₉ Br (553,56)	80,28 80,56	5,28 5,42	14,43 14,11
2.4.5-Triphenyl 1.3-di-(p-tolyl)- [B2e]	[C2e]	C ₃₇ H ₂₉ Br (553,56)	80,28 79,76	5,28 5,53	14,43 14,62
1.2.5-Triphenyl- 3.4-di-(p-tolyl)- [B2f]	[C2f]	C ₃₇ H ₂₉ Br (553,56)	80,28 79,94	5,28 4,40	14,43 14,49
1.3.4-Triphenyl- 2.5-di-(p-tolyl)- [B2f]	[C2f]	C ₃₇ H ₂₉ Br (553,56)	80,28 80,78	5,28 5,13	14,43 14,01

-cyclopentadienylbromid	aus Carbinol	Summenformel Molgewicht	Ber.C Gef.C	H H	Br Br
2.5-Diphenyl-1.3.4- tri-(p-tolyl)-	[B2m]	C ₃₈ H ₃₁ Br (567,58)	80,41 80,61	5,51 5,70	14,08 14,36
4.5-Diphenyl-1.2.3- tri-(p-tolyl)-	[B2k]	C ₃₈ H ₃₁ Br (567,58)	80,41 80,74	5,51 5,30	14,08 13,71
3.4-Diphenyl-1.2.5- tri-(p-tolyl)-	[B2n]	C ₃₈ H ₃₁ Br (567,58)	80,41 79,98	5,51 5,55	14,08 14,35
1.4-Diphenyl-2.3.5- tri-(p-tolyl)-	[B2p]	C ₃₈ H ₃₁ Br (567,58)	80,41 80,07	5,51 6,01	14,08 13,82
1.5-Diphenyl-2.3.4- tri-(p-tolyl)-	[B2o]	C ₃₈ H ₃₁ Br (567,58)	80,41 80,19	5,51 5,59	14,08 14,42
4-Phenyl-1.2.3.5- tetra-(p-tolyl)-	[B2s]	C ₃₉ H ₃₃ Br (581,61)	80,54 80,46	5,72 5,45	13,74 14,31
5-Phenyl-1.2.3.4- tetra-(p-tolyl)-	[B2r]	C ₃₉ H ₃₃ Br (581,61)	80,54 80,36	5,72 5,47	13,74 13,70
1-Phenyl-2.3.4.5- tetra-(p-tolyl)-	[B2t]	C ₃₉ H ₃₃ Br (581,61)	80,54 80,18	5,72 5,54	13,74 13,96

-cyclopentadienylbromid	aus Carbinol	Summenformel Molgewicht	Ber.C Gef.C	H H	Br Br
1.2.3.4.5-Penta- (p-tolyl)-	[B2u]	C ₁₀ H ₅ Br (595,64)	80,66 80,47	5,92 5,69	13,42 13,70
2.3.4.5-Tetraphenyl- 1-(p-biphenyl)-	[B3a]	C ₁₄ H ₉ Br (601,60)	81,86 81,71	4,86 4,76	13,28 13,55
1.3.4.5-Tetraphenyl- 2-(p-biphenyl)-	[B3b]	C ₁₄ H ₉ Br (601,60)	81,86 81,41	4,86 4,73	
1.2.4.5-Tetraphenyl- 3-(p-biphenyl)-	[B3c]	C ₁₄ H ₉ Br (601,60)	81,86 81,58	4,86 4,99	13,28 13,44
3.4.5-Triphenyl-1.2- bis-(p-biphenyl)-	[B3d]	C ₁₄ H ₇ Br (677,70)	83,30 83,19	4,91 4,82	11,79 11,46
2.4.5-Triphenyl-1.3- bis-(p-biphenyl)-	[B3e]	C ₁₄ H ₇ Br (677,70)	83,30 83,67	4,91 4,84	11,79 11,36
1.2.5-Triphenyl-3.4- bis-(p-biphenyl)-	[B3f]	C ₁₄ H ₇ Br (677,70)	83,30 82,90	4,91 5,04	11,79 11,84
1.3.4-Triphenyl-2.5- bis-(p-biphenyl)-	[B3i]	C ₁₄ H ₇ Br (677,70)	83,30 83,69	4,91 5,07	11,79 11,77

-cyclopentadienylbromid

	aus Carbinol	Summenformel Molgewicht	Ber.C Gef.C	H H	Br Br
2.5-Diphenyl-1.3.4- tris-(p-biphenyl)- [B3m]	[C3m]	C ₅ H ₃ Br (753,80)	84,45 83,91	4,95 4,51	10,60 10,84
3.4-Diphenyl-1.2.5- tris-(p-biphenyl)- [B3n]	[C3n]	C ₅ H ₃ Br (753,80)	84,45 84,30	4,95 5,03	10,60 10,52
1.5-Diphenyl-2.3.4- tris-(p-biphenyl)- [B3o]	[C3o]	C ₅ H ₃ Br (753,80)	84,45 84,70	4,95 5,07	10,60 10,07
5-Phenyl-1.2.3.4-tetra- kis-(p-biphenyl)- [B3r]	[C3r]	C ₅ H ₄ Br (829,90)	85,39 85,01	4,98 4,90	
1-Phenyl-2.3.4.5-tetra- kis-(p-biphenyl)- [B3t]	[C3t]	C ₅ H ₄ Br (829,90)	85,39 84,96	4,98 4,91	9,63 9,41
1.2.3.4.5-Pentakis- (p-biphenyl)- [B3u]	[C3u]	C ₆ H ₅ Br (906,00)	86,17 86,34	5,01 4,76	8,82 9,09

Substituierte Hexaphenyl-benzole

10 mMol Tetracyclon werden vorsichtig mit 20 mMol des entsprechenden Tolans zusammengeschmolzen. Die Schmelze entfärbt sich unter Gasentwicklung, wobei sich weiße Kristalle an der Glaswand absetzen. Das Produkt wird mit Aceton ausgekocht und aus Diphenyläther umkristallisiert.

Hexa-(p-bromphenyl)-benzol

Ansatz: 7,0 g Tetra-(p-bromphenyl)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)
und 6,7 g p.p'-Dibromtolan.

Ausbeute: 8 g (80 % d.Th.) Schmp. 460°C

$C_{42}H_4Br_6$	(1008,1)	Ber.	C 50,04	H 2,40	Br 47,56
		Gef.	C 50,09	H 2,51	Br 47,23

Hexa-(p-tolyl)-benzol

Ansatz: 4,4 g Tetra-(p-tolyl)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)
und 4,1 g p.p'-Dimethyltolan.

Ausbeute: 4,5 g (75 % d.Th.) Schmp. 401-403°C

$C_{48}H_{42}$	(618,86)	Ber.	C 93,16	H 6,84
		Gef.	C 93,38	H 7,23

Hexa-(p-anisyl)-benzol

Ansatz: 5,0 g Tetra-(p-anisyl)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)
und 4,8 g p.p'-Dimethoxytolan

Ausbeute: 5,5 g (77 % d.Th.) Schmp. 396-398°C
(Zers.)

$C_{48}H_{42}O_6$	(714,86)	Ber.	C 80,65	H 5,92
		Gef.	C 80,64	H 5,70

Tri-(p-anisyl)-cyclopropen

4,37 g (0,01 Mol) Tri-(p-anisyl)-cyclopropenyliumbromid werden zu einem Gemisch aus 437 mg Lithium-alanat und 100 ml absol. Aether gegeben. Nach 24 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird mit Seignettesalzlösung zersetzt

und mehrmals mit Aether extrahiert. Nach Abdestillieren des Aethers wird aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,5 g (70 % d. Th.)	Schmp. 109°C
C ₂ , H ₂ , O ₃ (358,44)	Ber. C 80,42 H 6,19 OCH ₃ 25,98
	Gef. C 80,51 H 5,71 OCH ₃ 25,99

Hepta-(p-anisyl)-cycloheptatrien

In einem 500 ml Kolben werden 250 ml Xylol, 14,34 g (40 mMol) Tri-(p-anisyl)-cyclopropen und 23,30 g (40 mMol) Tetra-(p-anisyl)-cyclopentadienon drei Tage zum Sieden erhitzt. Dann wird das Xylol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Aethanol ausgekocht und aus Benzol, dann aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 15 g (45 % d.Th.)	Schmp. 309-311°C
C ₅ , H ₅ , O ₇ (835,02)	Ber. C 80,55 H 6,04
	Gef. C 80,35 H 6,01

2.3.4.5-Tetra-(p-tolyl)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)

2,1 g (0,01 Mol) p.p'-Dimethyltolan werden in 50 ml Benzol gelöst und mit 2,5 g Fe(CO)₅ versetzt. Dann wird 12 Stdn. lang mit der Quecksilber-Tauchlampe bestrahlt, wobei die gleichzeitig abgegebene Wärme die Lösung am Sieden hält.

Anschließend destilliert man das Benzol ab und kristallisiert das zurückbleibende Öl aus Eisessig-Wasser um.

Es lassen sich verschiedene, bisher noch nicht näher untersuchte Eisen-Carbonyl-Komplexe isolieren, die sich durch 3-stdg. Erhitzen in Diphenyläther auf 200°C zu Tetra-(p-tolyl)-cyclopentadienon zersetzen lassen. Nach Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 250°C (Lit. 250,4 - 251,4°C). Das erhaltene Produkt ist dünnschichtchromatographisch einheitlich. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Material ergibt keine Schmp.-depression.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthesen und Eigenschaften von methyl-, phenyl-, chlor-, brom- und methoxy-substituierten Tetracyclonen und den sich daraus ableitenden Pentaphenylcyclopentadienolen, Pentaphenylcyclopentadienyl-Bromiden, -Radikalen und -Kationen beschrieben.

Es sind sieben substituierte Tetracyclone, 29 substituierte Pentaphenylcyclopentadienole und 29 substituierte Pentaphenylcyclopentadienylbromide synthetisiert worden. Von den Ausgangsprodukten zur Tetracyclon-Synthese waren 1.3-Dixenylaceton und 1-p-Biphenyl-3-phenylaceton noch unbekannt. Ferner wurden drei substituierte Benzole: Hexa-(p-bromphenyl)-, Hexa-(p-anisyl)- und Hexa-(p-tolyl)-benzol, sowie das substituierte Tropiliden Hepta-(p-anisyl)-cycloheptatrien erstmalig dargestellt.

Die sichtbaren Tetracyclonspektren wurden diskutiert und mit den Ergebnissen bereits bekannter Tetracyclone verglichen.

Aus den Tetracyclonen wurde eine Serie von substituierten Pentaphenylcyclopentadienolen hergestellt und untersucht. Über die Carbinole wurden einmal mit BF_3 bei -60°C die entsprechenden Kationen hergestellt und zum anderen mit HBr die zugehörigen Bromide synthetisiert.

Aus den Bromiden konnten mit Molekularsilber und Triäthylamin die Radikale hergestellt und deren spektroskopisches Verhalten untersucht werden. Sowohl die Radikalspektren wie auch die EPR-Untersuchungen der Kationen konnten zum Konstitutionsbeweis herangezogen werden.

Aus den Messungen der Termabstände ΔE des Singulett-Triplett-Gleichgewichtes der Kationen konnte eine Abhängigkeit von der Zahl der Substituenten gefunden werden. Aus diesem Zusammenhang läßt sich ableiten, daß elektronenanziehende Substituenten den Triplettzustand begünstigen sollten.

Literaturverzeichnis

- 1) J.D.ROBERTS, A.STREITWIESER, C.M.REGAN,
J.Amer.Chem.Soc. 74, 4579 (1952)
- 2) R.BRESLOW, C.YUAN, J.Amer.Chem.Soc. 80, 5991 (1958)
- 3) R.BRESLOW, R.GAL, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4747 (1959)
R.BRESLOW, W.BAHARY, W.REINMUTH,
J.Amer.Chem.Soc. 83, 1763 (1961)
- 4) R.BRESLOW, M.BATTISTE, Chem. and Ind. 1958, 1143
- 5) J.THIELE Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 68 (1901)
- 6) T.I.KEALY, P.L.PAUSON, Nature (London) 168, 1039 (1951)
- 7) K.ZIEGLER, B.SCHNELL, Liebigs Ann.Chem. 445, 266 (1925)
- 8) R.BRESLOW, H.W.CHANG, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3727 (1961)
- 9) R.BRESLOW, H.W.CHANG, W.A.YAGER
J.Amer.Chem.Soc. 85, 2033 (1963)
- 10) H.JAHN, E.TELLER, Proc.Roy.Soc. A161, 220 (1937)
- 11) R.BRESLOW, R.HILL, E.WASSERMANN,
J.Amer.Chem.Soc. 86, 5349 (1964)
- 12) H.KURRECK, W.BROSER, Chem.Ber. 98, 11 (1965)
W.BROSER, H.KURRECK, P.SIEGLE, Chem.Ber. 99, 2246 (1966)
- 13) M.BATTISTE Chem. and Ind. 1961, 550
R.BRESLOW, H.W.CHANG, J.Amer.Chem.Soc. 87, 2200 (1965)
- 14) M.A.OGLIARUSO, E.G.ROMANELLI, E.I.BECKER
Chem.Reviews 65, 261 ff.(1965)
- 15) S.B.COAN, D.E.TRUCKER, E.I.BECKER,
J.Amer.Chem.Soc. 75, 900 (1953)
S.B.COAN, D.E.TRUCKER, E.I.BECKER
J.Amer.Chem.Soc. 77, 60 (1955)
- 16) W.DILTHEY, O.TRÖSKEN, K.PLUM, W.SCHOMMER
J.prakt.Chem. 141, 331 (1934)
- 17) F.THALLER, DE.TRUCKER, E.I.BECKER
J.Amer.Chem.Soc. 73, 228 (1951)

- 18) L.MEHR, E.I.BECKER, P.E.SPOERRI
J.Amer.Chem.Soc. 77, 984 (1955)
- 19) W.DILTHEY, F.QUINT, J.prakt.Chem. 128, 139 (1930)
- 20) G.SCHRAUZER, J.Amer.Chem.Soc. 81, 5307 (1959)
- 21) H.HAIT, A.PILGRIM, W.HURRAN
J.Chem.Soc.[London] 1936, 93
- 22) W.BRAUN DBP 913891 u. DBP 878647
- 23) Organic Syntheses 35, 30 (1955)
- 24) J.B.CONANT, A.H.BLATT
J.Amer.Chem.Soc. 51, 1227 (1929)
- 25) S.SILVER, A.LOWY J.Amer.Chem.Soc. 56, 2429 (1934)
- 26) M.GOMBERG, F.J.van NATTA, J.Amer.Chem.Soc. 51, 2244 (1929)
- 27) R.G.JONES, H.GILMAN Org. Reactions VI, 353 (1951)
- 28) H.GILMAN, D.E.DUNN J.Amer.Chem.Soc. 73, 5078 (1951)
- 29) E.MÜLLER, T.TÖPEL Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 286 (1939)
- 30) H.GILMAN, W.LANGHAM, A.L.JACOBY
J.Amer.Chem.Soc. 61, 106 (1939)
- 31) H.GILMAN, J.L.TOWLE, S.H.SPATZ
J.Amer.Chem.Soc. 68, 2017 (1946)
- 32) H.GILMAN, W.LANGHAM, F.W.MOORE
J.Amer.Chem.Soc. 62, 2330 (1940)
- 33) L.F.FIESER Organic Experiments S.307, D.C.
HEATH and Comp. Boston (1965)
- 34) W.BROSER, H.KURRECK, P.SIEGLE, Chem.Ber. 100, 788 (1967)
- 35) H.S.GUTOWSKY, D.W.McCALL, B.R.McGARVEY, L.H.MEYER
J.Amer.Chem.Soc. 74, 4809 (1952)
- 36) G.RIO, A.RANJON Compt.rend. 248, 111 (1959)

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Broser bin ich für die Überlassung des Themas, die wertvollen Hinweise im Verlauf der Arbeit und die mir zur Verfügung gestellten Mittel zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. H. Kurreck darf ich für seine zahlreichen Ratschläge und seine ständige Hilfsbereitschaft herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums

Lebenslauf

Am 11. Mai 1939 wurde ich als Sohn des Bildhauers Theo Siegle und seiner Ehefrau Sigrid, geb. Lange in Ludwigshafen/Rh. geboren.

Ich besuchte Schulen in Ludwigshafen/Rh., Saarbrücken und Landau/Pf. Am 26. Februar 1959 bestand ich die Reifeprüfung in Landau/Pf.

Im Sommersemester 1959 begann ich das Chemiestudium an der Universität Saarbrücken. Im Sommersemester 1962 wechselte ich zur Freien Universität Berlin, wo ich am 6. Mai 1965 mein Diplomexamen bestand.

Seit Juli 1965 bin ich wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. W. Broser.

